

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Nojima et al.

Serial No.: To Be Assigned

Filed: Concurrently Herewith

For: *Flue Gas Denitration Catalyst and Preparation Process*

Date: November 10, 2003

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

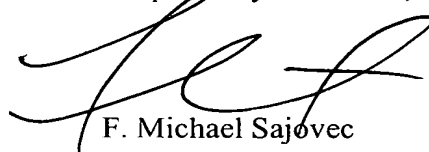
SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Japanese priority Application No. 2003-069105 filed March 14, 2003.

If any extension of time for the accompanying response or submission is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. No fee is believed due, however, the Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,



F. Michael Sajovec
Registration No. 31,793

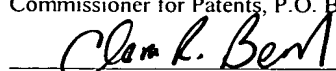
Myers Bigel Sibley & Sajovec, P.A.
P. O. Box 37428
Raleigh, North Carolina 27627
Telephone: (919) 854-1400
Facsimile: (919) 854-1401
Customer No. 20792

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING

"Express Mail" mailing label number: EV 318418590 US

Date of Deposit: November 10, 2003

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR 1.10 on the date indicated above and is addressed to Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.



Clara R. Beard

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application
as filed with this Office.

Date of Application: March 14, 2003

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2003-069105

Applicant(s): MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.

July 29, 2003

Commissioner,
Patent Office Yasuo IMAI
(seal)

Certificate No. 2003-3060406

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 1 4 日
Date of Application:

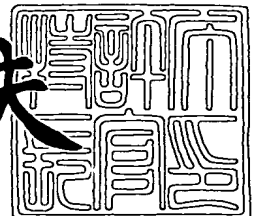
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 6 9 1 0 5
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 6 9 1 0 5]

出 願 人 三 菱 重 工 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 3 年 7 月 2 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 0 4 0 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 200300105

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 53/86

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 野島 繁

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 飯田 耕三

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 尾林 良昭

【発明者】

【住所又は居所】 広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 2 2 号 三菱重工業株式会社 広島研究所内

【氏名】 野地 勝巳

【発明者】

【住所又は居所】 長崎県長崎市飽の浦町 1 番 1 号 三菱重工業株式会社 長崎造船所内

【氏名】 清沢 正志

【特許出願人】

【識別番号】 000006208

【氏名又は名称】 三菱重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700379

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排煙脱硝触媒及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物を押出し成型する工程と、該成型体の表面に気相法で五酸化バナジウムを担持する工程とを含んでなる排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 2】 二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物の粉末に気相法で五酸化バナジウムを担持する工程と、該粉末を成型体の表面に担持する工程とを含んでなる排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 3】 上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンがこれらの複合酸化物である請求項 1 又は 2 に記載の排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 4】 上記気相法におけるバナジウム源がオキシ三酸化バナジウム、オキシ三臭化バナジウム、五塩化バナジウム及び二塩化バナジウムから選択した少なくとも 1 つである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 5】 上記混合物が二酸化ケイ素をさらに含むものである請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 6】 上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンと二酸化ケイ素とがこれらの複合酸化物である請求項 5 に記載の排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 7】 請求項 2 に記載の気相法が沸騰床方式又は移動床方式である排煙脱硝触媒の製造方法。

【請求項 8】 二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物を押出し成型し、該成型体の表面に気相法で五酸化バナジウムを担持することにより得られる排煙脱硝触媒。

【請求項 9】 二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物の粉末に気相法で五酸化バナジウムを担持し、該粉末を成型体の表面に担持することにより得られる排煙脱硝触媒。

【請求項 1 0】 上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンが

これらの複合酸化物である請求項 8 又は 9 に記載の排煙脱硝触媒。

【請求項 1 1】 五酸化バナジウムの担持量が、排煙脱硝触媒の表面から 2 0 0 μ m 以内の表面層において 0. 4 ~ 5 重量%であり、排煙脱硝触媒全体において 0. 1 ~ 0. 9 重量%である請求項 8 ~ 1 0 のいずれかに記載の排煙脱硝触媒。

【請求項 1 2】 上記気相法により担持した五酸化バナジウムの結晶子径が X 線回析法にて 1 0 n m 未満である請求項 8 ~ 1 1 のいずれかに記載の排煙脱硝触媒。

【請求項 1 3】 上記成型体の形状がハニカム形状である請求項 8 ~ 1 2 のいずれかに記載の排煙脱硝触媒。

【請求項 1 4】 上記混合物が二酸化ケイ素をさらに含むものである請求項 8 ~ 1 4 のいずれかに記載の排煙脱硝触媒。

【請求項 1 5】 上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンと二酸化ケイ素とがこれらの複合酸化物である請求項 1 4 に記載の排煙脱硝触媒。

【請求項 1 6】 請求項 9 に記載の成型体が二酸化チタンと三酸化タングステンと五酸化バナジウムとを含んでなるものである排煙脱硝触媒。

【請求項 1 7】 二酸化チタンと三酸化タングステンと五酸化バナジウムとを含んでなる排煙脱硝触媒であって、該排煙脱硝触媒の表面から 2 0 0 μ m 以内の表面層において二酸化チタンと三酸化タングステンとを含む担体に五酸化バナジウムが担持しており、五酸化バナジウムの担持量が上記表面層において 0. 4 ~ 5 重量%、排煙脱硝触媒全体において 0. 1 ~ 0. 9 重量%であって、担持した五酸化バナジウムの結晶子径が X 線回析法にて 1 0 n m 未満である排煙脱硝触媒。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

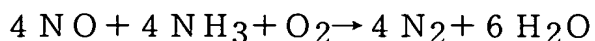
【発明の属する技術分野】

本発明は、電力用大型ボイラ等の燃焼炉等において、排ガス中から窒素酸化物を除去するための排煙脱硝触媒及びその製造方法に関する。

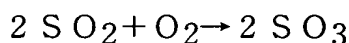
【0 0 0 2】

【従来の技術】

一般に、ボイラ等の排ガス中には窒素酸化物と硫黄酸化物が含まれており、これらの排ガスを対象とした脱硝方法として、例えば、チタン (T i)、タングステン (W)、バナジウム (V) を主成分とする触媒に排ガスを流通させてアンモニアを添加して、以下の反応式にて窒素酸化物を処理する方法がある。

**【0 0 0 3】**

このような排煙脱硝触媒の調整法としては、一般に、二酸化チタン (T i O₂) を担体として、三酸化タングステン (W O₃)、五酸化バナジウム (V₂O₅) を含浸法にてそれぞれ担持した粉末触媒を一体型ハニカム触媒に成型する方法が用いられている。しかし、この調整法による触媒では、触媒の主要な活性成分である V₂O₅ の担持量を増加させると脱硝活性が向上するが、それに伴い以下の反応式で示される二酸化硫黄の酸化も増大してしまうという問題がある。

**【0 0 0 4】**

そこで、T i O₂ 粉末をハニカム成型した後、このハニカム担体に W O₃ を含浸法で担持した後、さらに V₂O₅ を気相法にて担持する調整法が提案されている (特許文献 1)。この調整法によれば、従来の含浸法によるバルク内部まで均一に V₂O₅ が担持した触媒に比べ、触媒の表面層に V₂O₅ を薄くかつ均一に高濃度で担持することができるので、触媒表面層だけで十分反応が進行する脱硝反応を促進するとともに、触媒のバルク内部まで反応に関与している S O₂ の酸化反応は抑制することができる。

【0 0 0 5】**【特許文献 1】**

特公平 6 - 4 0 9 5 7 号公報

【0 0 0 6】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、窒素酸化物の排出基準は従来より更に強化されることが見込まれており、排煙脱硝触媒にはさらに高い脱硝性能が求められているという問題が

ある。また、各種排ガスの中でも、石炭焚き排ガスを対象とする脱硝方法においては、副反応である SO_2 の酸化を抑制した上で、高い脱硝活性を有する触媒が求められているという問題がある。さらに、特許文献1に記載された方法では、 TiO_2 を一体型ハニカムに成型する際、各種バインダを添加しても十分な強度を得ることができず、ハニカム成型が難しいという問題がある。

【0007】

そこで、本発明は、上記の問題点に鑑み、高い脱硝活性を有するとともに、副反応である SO_2 の酸化を抑制できる排煙脱硝触媒及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係る排煙脱硝触媒の製造方法は、二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物を押出し成型する工程と、該成型体の表面に気相法で五酸化バナジウムを担持する工程とを含んでなるものである。

【0009】

このように、 TiO_2 に WO_3 を加えた混合物を押出し成型することによって、 TiO_2 と WO_3 との密着性が高まるため、脱硝活性を向上させることができる。なお、 V_2O_5 は気相法により担持することで、成型体の表面に薄くかつ均一に高濃度で担持するので、 SO_2 の酸化は抑えられる。また、 WO_3 を加えることで、混合物を押出し成型する際に滑り性が向上し、成型体の圧縮強度も向上させることができる。

【0010】

また、本発明に係る排煙脱硝触媒の製造方法は、別の形態として、二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物の粉末に気相法で五酸化バナジウムを担持する工程と、該粉末を成型体の表面に担持する工程とを含んでなるものである。この形態において、気相法は、沸騰床方式又は移動床方式（流動床方式）を採用することが好ましい。

【0011】

このように、 TiO_2 と WO_3 の混合物の粉末に V_2O_5 を担持することで、 Ti

O_2 と WO_3 との密着性が高まるため、脱硝活性を向上させることができる。なお、粉末を成型体の表面に担持することで、 V_2O_5 は表面のみに担持し、 SO_2 の酸化は抑えられる。

【0012】

本発明に係る排煙脱硝触媒の製造方法において、上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンは、これらの複合酸化物であることが好ましい。また、上記気相法におけるバナジウム源は、オキシ三酸化バナジウム、オキシ三臭化バナジウム、五塩化バナジウム及び二塩化バナジウムから選択した少なくとも1つが好ましい。さらに、上記混合物は二酸化ケイ素をさらに含むことが好ましい。上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンと二酸化ケイ素は、これらの複合酸化物であることが好ましい。

【0013】

本発明は、別の態様として、排煙脱硝触媒であって、二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物を押出し成型し、該成型体の表面に気相法で五酸化バナジウムを担持することにより得られるものである。

【0014】

また、本発明に係る排煙脱硝触媒は、別の形態として、二酸化チタン及び三酸化タングステンを含む混合物の粉末に気相法で五酸化バナジウムを担持し、該粉末を成型体の表面に担持することにより得られるものである。この形態において、上記成型体は二酸化チタンと三酸化タングステンと五酸化バナジウムとを含んでなるものが好ましい。

【0015】

本発明に係る排煙脱硝触媒において、上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンは、これらの複合酸化物であることが好ましい。また、五酸化バナジウムの担持量は、排煙脱硝触媒の表面から $200\mu m$ 以内の表面層において $0.4\sim 5$ 重量%であり、排煙脱硝触媒全体において $0.1\sim 0.9$ 重量%であることが好ましい。さらに、上記気相法により担持した五酸化バナジウムの結晶子径は、X線回析法にて $10nm$ 未満であることが好ましい。上記成型体の形状は、ハニカム形状であることが好ましい。また、上記混合物は二酸化ケイ素をさ

らに含むものが好ましい。上記混合物における二酸化チタンと三酸化タングステンと二酸化ケイ素とは、これらの複合酸化物であることが好ましい。

【0016】

さらに、本発明に係る排煙脱硝触媒は、別の側面として、二酸化チタンと三酸化タングステンと五酸化バナジウムとを含んでなる排煙脱硝触媒であって、該排煙脱硝触媒の表面から $200\mu\text{m}$ 以内の表面層において二酸化チタンと三酸化タングステンとを含む担体に五酸化バナジウムが担持しており、五酸化バナジウムの担持量が上記表面層において $0.4\sim 5$ 重量%、排煙脱硝触媒全体において $0.1\sim 0.9$ 重量%であり、担持した五酸化バナジウムの結晶子径がX線回析法にて 10nm 未満のものである。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

(第1の実施の形態)

本発明に係る排煙脱硝触媒の製造方法の第1の実施の形態は、 TiO_2 及び WO_3 を含む混合物を押出し成型する工程と、この成型体の表面に気相法で V_2O_5 を担持する工程とを含むものである。

【0018】

TiO_2 及び WO_3 を含む混合物としては、 TiO_2 と WO_3 の混練物や TiO_2 と WO_3 の複合酸化物を用いることができる。特に、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3$ 複合酸化物を用いることが好ましく、複合酸化物とすることでより脱硝反応を促進し、 SO_2 酸化反応を抑制し、さらにハニカム触媒成型性も向上する。 TiO_2 と WO_3 との重量比は、 $100:5\sim 100\sim 20$ が良く、好ましくは $100:6\sim 100:18$ が良い。このような重量比にすることにより、 SO_2 の酸化反応を抑制するばかりでなく、ハニカム一体型触媒への成形性向上も可能にする。

【0019】

また、混合物には SiO_2 をさらに加えることが好ましい。 SiO_2 を添加することにより、触媒の固体酸量が増大する。固体酸量が増大することにより、 NH_3 の吸着速度が向上するばかりでなく、 SO_2 吸着を抑制できるため、副反応の S

O_2 酸化反応を抑制できる。 SiO_2 を加える場合、 TiO_2 と SiO_2 と WO_3 の複合酸化物とすることが好ましい。 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{WO}_3$ 複合酸化物とすることにより脱硝反応を促進し、 SO_2 酸化反応を抑制し、さらにハニカム触媒成型性も向上する。 TiO_2 と SiO_2 との重量比は、 $100:1 \sim 100:15$ が良く、好ましくは $100:3 \sim 100:10$ が良い。上記重量比にすることにより、本特性を発現することができる。なお、混合物は、押出し成型するために各種バインダを加えることができる。

【0020】

混合物を押出し成型する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の押出し機を用いて行うことができる。得られる成型体は、一体型のハニカム形状が好ましい。なお、本発明においてハニカム形状とは、正六角形に限られず、正方形なども含むものである。ハニカム形状にすることで、成型体の比表面積が増大し、脱硝性能を向上させることができる。

【0021】

成型体の表面に V_2O_5 を気相法にて担持する方法としては、固定床方式を用いることが好ましく、例えば、高温の反応炉内にキャリアガスでバナジウム源を吹き込んで、バナジウム蒸気を成型体の表面に供給する方法などを用いることができる。バナジウム源としては、オキシ三酸化バナジウム(VOCl_3)、オキシ三臭化バナジウム(VOBr_3)、五塩化バナジウム(VCl_5)又は二塩化バナジウム(VCl_2)が好ましい。このようなバナジウム源は常温で液体又は固体であるが、いずれも気相状態にて成型体の表面にバナジウム成分を担持することができる。

【0022】

例えば、バナジウム源として VOCl_3 を用いた場合、 TiO_2 表面の水酸基($-\text{OH}$)と反応して、表面上に $-\text{OVOCl}_2$ が形成される。そして、焼成又は加水分解などによりこの中の Cl が除去されて $-\text{OVO}(\text{OH})_2$ が形成される。触媒表層に形成された $-\text{OVO}(\text{OH})_2$ は、焼成することで単分子層の V_2O_5 を均一に形成にすることができる。このように、気相法によれば成型体の主に表面に V_2O_5 を均一に担持することができる。

【 0 0 2 3 】

このようにして得られた排煙脱硝触媒は、成型体の主に表面層に V_2O_5 が高濃度で担持する一方、成型体のバルク内部には V_2O_5 がほとんど担持しないため、成型体の表面層だけで十分反応が進行する脱硝反応を促進することができるとともに、成型体のバルク内部まで反応に関与している SO_2 の酸化反応を抑制することができる。

【 0 0 2 4 】

特に、 V_2O_5 の担持量は、排煙脱硝触媒の表面から $200\mu m$ 以内の表面層において $0.4 \sim 5$ 重量%、触媒全体において $0.1 \sim 0.9$ 重量%であることが好ましい。表面層の V_2O_5 担持量が 0.4 重量%以上であるので、高い脱硝活性を発現することができる。また、 5 重量%以下であるので、表面層における SO_2 の酸化を確実に抑制することができる。さらに、触媒全体の V_2O_5 担持量が 0.1 重量%以上であるので、表層 V 担持が不均一な場合においても所定の脱硝性能を有する。また、 0.9 重量%以下であるので、バルク内部での SO_2 の酸化反応を確実に抑制することができる。 V_2O_5 担持量は、表面層において $0.4 \sim 3$ 重量%、触媒全体において $0.1 \sim 0.3$ 重量部であることがより好ましい。

【 0 0 2 5 】

また、気相法により担持した V_2O_5 は微粒状化されており、従来の含浸法で担持した V_2O_5 に比べて、高い脱硝活性を有する。特に、 V_2O_5 の結晶子径は X 線回析法にて $10nm$ 未満であることが好ましい。 V_2O_5 の結晶子径を $10nm$ 未満にすることで、 V_2O_5 の脱硝活性を飛躍的に向上させることができる。 V_2O_5 の結晶子径は X 線回析法にて $8nm$ 以下であることがより好ましい。

【 0 0 2 6 】

(第 2 の実施の形態)

本発明に係る排煙脱硝触媒の製造方法の第 2 の実施の形態は、 TiO_2 及び WO_3 を含む混合物の粉末に気相法で V_2O_5 を担持する工程と、この粉末を成型体の表面に担持する工程とを含むものである。

【 0 0 2 7 】

TiO_2 及び WO_3 を含む混合物の粉末は、 TiO_2 粉末と WO_3 粉末の混合物や

TiO_2 と WO_3 の複合酸化物の粉末などを用いることができ、特に、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{WO}_3$ 複合酸化物粉末を用いることが好ましい。また、混合物の粉末には、第1の実施の形態と同様に、 SiO_2 を加えることが好ましく、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{WO}_3$ 複合酸化物の粉末とすることがより好ましい。混合物の粉末の各重量比は、第1の実施の形態と同様に配合することができる。粉末の平均粒径は、特に限定されないが、 $0.1 \mu\text{m} \sim 30 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0028】

粉末に V_2O_5 を気相法にて担持する方法は、第1の実施の形態と同様の方法を採用することができる。さらに固定床方式の他、沸騰床方式や移動床方式を採用することができる。沸騰床方式又は移動床方式によれば、 V_2O_5 の担持を連続式のプロセスにすることができるので、大量の粉末に対して効率良く V_2O_5 を担持することができる。

【0029】

V_2O_5 を担持した粉末を成型体の表面に担持する方法としては、例えば、粉末をスラリー化して、これを成型体の表面に塗布した後、乾燥する方法などを採用することができる。成型体は、 TiO_2 と WO_3 の担体に V_2O_5 が担持した粉末が、長期にわたり安定的に担持されるものであれば、特に限定されないが、 TiO_2 を主成分とするものが好ましく、 TiO_2 と WO_3 と任意の V_2O_5 とを含むものがより好ましく、 WO_3 、 V_2O_5 を含浸法にて担持したものがさらに好ましい。また、成型体は、押出し成型により一体型のハニカム形状とすることが好ましい。

【0030】

このようにして得られた排煙脱硝触媒は、成型体の表面に V_2O_5 が高濃度で担持する一方、成型体のバルク内部には V_2O_5 がほとんど担持しないため、触媒の表面層だけで十分反応が進行する脱硝反応を促進するとともに、触媒のバルク内部まで反応に関与している SO_2 の酸化反応を抑制することができる。

【0031】

また、第2の実施の形態により得られる排煙脱硝触媒は、第1の実施の形態に

より得られる排煙脱硝触媒と同様に、 V_2O_5 の担持量が、排煙脱硝触媒の表面から $200\mu m$ 以内の表面層において $0.4\sim 5$ 重量%、触媒全体において $0.1\sim 0.9$ 重量%であることが好ましく、表面層において $0.4\sim 3$ 重量%、触媒全体において $0.1\sim 0.3$ 重量部であることがより好ましい。また、気相法により担持した V_2O_5 は、第 1 の実施の形態と同様に微粒状化されており、 V_2O_5 の結晶子径は X 線回析法にて $10nm$ 未満であることが好ましく、 $8nm$ 以下であることがより好ましい。

【0032】

【実施例】

以下に、本発明の実施例及び比較例について説明する。

(実施例 1)

TiO_2 換算濃度 15% の $TiOSO_4$ 水溶液 $1500g$ を $20^\circ C$ 以下に冷却し、 15% アンモニア水を徐々に加えて pH を 8 にして中和した。生成した水酸化チタン沈殿物を水洗濾過し、ペースト状水酸化チタンを得た。このペースト状水酸化チタンにパラタングステン酸アンモニウムを（重量比で $TiO_2:WO_3=10:1$ ）にて加えて、十分混練り攪拌した。この混練物を乾燥後、 $500^\circ C$ で 5 時間焼成後、 $TiO_2\cdot WO_3$ 複合酸化物を得た。

【0033】

この複合酸化物 95 重量部にグラスファイバー 5 重量部と有機バインダ（酢酸セルロース） 10 重量部を加え、水を加えて混練機によってよく攪拌した後、適当な水分濃度とし、ハニカム成型機にて、穴の形状を正方形とし、目開き $6.0mm$ 、壁厚 $1.0mm$ のハニカム形状に押出し成型した。そして、乾燥後 $500^\circ C$ 、 3 時間焼成を行った。

【0034】

次に、このハニカム焼成物を $400^\circ C$ 一定の反応炉におき、常温にて液体状化合物である $VOCl_3$ を N_2 キャリアガスにて $40ml$ / 分で吹き込み、固定床方式にて生じた $VOCl_3$ 蒸気を 20 分間ハニカム焼成物に供給した。そして、反応炉から焼成物を取り出して、空気中で 3 時間焼成し、ハニカム触媒（実施例 1）を得た。

【0 0 3 5】

また、このハニカム触媒について、X線マイクロアナライザにより V_2O_5 の分布状態を分析した。その結果、ハニカム触媒の表面から $200\mu m$ 以内の表面層における V_2O_5 担持量は $0.90wt\%$ であり、バルク内部までのハニカム触媒全体における V_2O_5 担持量は $0.28wt\%$ であった。

【0 0 3 6】

(実施例 2 ~ 4)

バナジウム源として $VOCl_3$ の代わりに $VOBr_3$ 、 VCl_5 、 VCl_2 をそれぞれ用いたことを除き、実施例 1 と同様の方法でハニカム触媒 (実施例 2 ~ 4) を得た。これらのハニカム触媒の表面層の V_2O_5 担持量と、ハニカム触媒全体の V_2O_5 担持量は、各々 $0.84wt\%$ と $0.22wt\%$ 、 $0.92wt\%$ と $0.19wt\%$ 、 $0.83wt\%$ と $0.18wt\%$ であった。

【0 0 3 7】

(実施例 5)

実施例 1 と同様の方法で $TiO_2 \cdot WO_3$ 複合酸化物を得た後、これを粉砕して粉末状の複合酸化物を得た。この粉末 $200g$ を沸騰床反応器 ($80mm\phi$ 石英製円筒管) に充填し、アップフローにて均一に沸騰されることを確認した。そして、 $400^\circ C$ に加熱した N_2 ガスに $VOCl_3$ を添加して、充填層に対して下流から上流へ $100cc/min$ 、20 分供給した。このようにバナジウム担持処理した粉末を空气中で $500^\circ C$ 、3 時間焼成処理を行った。この粉末は V_2O_5 が均一に $0.65wt\%$ 担持されていた。この粉末を粉末触媒 a とする。

【0 0 3 8】

次に、基材として用いるハニカム触媒 c の調製法を以下に記載する。

まず、実施例 1 と同様の方法でペースト状の水酸化チタンを得た後、これを乾燥し、 $500^\circ C$ 、5 時間焼成して TiO_2 粉末を調製した。この TiO_2 粉末を用いて実施例 1 と同様の方法によって、目開き $6.0mm$ 、壁厚 $1.0mm$ のハニカム形状に成型した。このハニカム状 TiO_2 にパラタングステン酸アンモニウム水溶液を含浸した。含浸後、乾燥し、 $500^\circ C$ で 3 時間焼成した。さらに、このハニカム状 WO_3 担持 TiO_2 にメタバナジン酸アンモニウム水溶液を含浸した

。そして、乾燥し、5 0 0℃で3時間焼成して、ハニカム状の脱硝触媒 c を得た。この脱硝触媒 c は、 $TiO_2:WO_3:V_2O_5=91:8.9:0.1$ の重量比で構成されていた。

【0 0 3 9】

そして、ハニカム状の脱硝触媒 c を基材として用い、粉末触媒 a を次のようにして基材に担持した。粉末触媒 a は水を添加し、湿式ボールミルでスラリー化した。また、粉末触媒 a が脱硝触媒 c の表面積あたり 100 g/cm^2 となるように、これを脱硝触媒 c の表面に塗布した。このコート触媒を乾燥した後、5 0 0℃で3時間焼成して、ハニカム触媒（実施例 5）を得た。

【0 0 4 0】

（実施例 6）

また、実施例 5 と同様の方法で得た粉末状の複合酸化物 2 0 0 g を、移動床反応器（6 0 mm ϕ 円筒管、1 0 c m / 分で回転しながら移動）に充填した。そして、4 0 0℃に加熱した N_2 ガスに $VOC l_3$ を添加し、これを反応器内に 2 0 分供給した。このようにバナジウム担持処理した粉末を空気中で 5 0 0℃、3 時間焼成した。この粉末は、 V_2O_5 が均一に 0 . 6 9 w t % 担持されていた。この粉末を粉末触媒 b とする。この粉末触媒 b を実施例 5 と同様の方法で脱硝触媒 c に塗布した。このコート触媒を乾燥後、5 0 0℃で3時間焼成して、ハニカム触媒（実施例 6）を得た。

【0 0 4 1】

（実施例 7 及び 8）

$VOC l_3$ 蒸気の供給時間を 2 0 分に代えて 1 5 分、3 0 分で供給したことを除き、実施例 1 と同様の方法によってハニカム触媒（実施例 7、8）を得た。各ハニカム触媒の表面層と触媒全体の V_2O_5 担持量は、0 . 7 5 w t % と 0 . 2 3 w t %、0 . 9 8 w t % と 0 . 3 2 w t % であった。

【0 0 4 2】

（実施例 9）

また、 $TiO_2 \cdot WO_3$ 複合酸化物を調製する際に、ペースト状の水酸化チタンに対して、シリカゾル（商品名：スノーテックス O）を（重量比で $T:Si=1$

0 : 1 の割合で添加し、 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{WO}_3$ 複合酸化物を調製したことを除き、実施例 1 と同様の方法によりハニカム触媒（実施例 9）を得た。このハニカム触媒の表面層と触媒全体の V_2O_5 担持量は、0.80 wt % と 0.24 wt % であった。

【0043】

（比較例 1）

実施例 1 と同様の方法によりペースト状の水酸化チタンを得た。これを乾燥し、500℃で5時間焼成して TiO_2 粉末を調製した。この TiO_2 を用いて、実施例 1 と同様の方法によりハニカム形状に成型した。次に、このハニカム状 TiO_2 の飽和含水量を測定した後、ハニカム状 TiO_2 にパラタングステン酸アンモニウム水溶液を含浸して、 $\text{TiO}_2 : \text{WO}_3 = 10 : 1$ の重量比になるようにパラタングステン酸アンモニウムを担持した。含浸後に乾燥し、500℃で3時間焼成して WO_3 を担持した。次に、ハニカム状 WO_3 担持 TiO_2 にメタバナジン酸アンモニウム水溶液を含浸して、乾燥後、500℃で3時間焼成した。得られたハニカム触媒（比較例 1）について V_2O_5 の分布状態を分析したところ、表面からバルク内部まで V_2O_5 が均一に担持しており、 V_2O_5 担持量は表面層でも全体でも 0.29 wt % であった。

【0044】

（脱硝性能試験）

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 の各ハニカム触媒について、以下の条件で脱硝性能試験を行なった。50時間にわたりガスを処理した後の試験結果（脱硝率、 SO_2 酸化率）を表 1 に記す。

触媒形状：5 cm × 5 cm × 100 cm のハニカム形状（体積 2.5 L）

ガス量：25 Nm³/h（GHSV 10,000 h⁻¹）

温度：350℃、420℃

NH_3/NO モル比：1

ガス組成： NO ：200 ppm、 NH_3 ：200 ppm、 SO_2 ：800 ppm、 O_2 ：4%、 CO_2 ：12%、 H_2O ：10%、 N_2 ：残

【0045】

【表 1】

【表 1】

	担体	活性成分 (V ₂ O ₅)					脱硝率 [%]		SO ₂ 酸化率 [%]		圧壊強度 [kg/cm ²]
		担持法 (方式)	担持量[wt %]		結晶子径 [nm]	350°C	420°C	350°C	420°C		
			表面層	触媒全体							
実施例 1	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(固定床)	0.90	0.28	3	85	88	0.4	0.6	6.0	
実施例 2	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(固定床)	0.84	0.22	4	85	89	0.3	0.7	5.5	
実施例 3	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(固定床)	0.92	0.19	4	82	90	0.4	0.6	6.5	
実施例 4	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(固定床)	0.83	0.18	3	81	91	0.5	0.7	6.0	
実施例 5	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(沸騰床)	0.65	0.10	4	83	93	0.4	0.7	6.0	
実施例 6	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(移動床)	0.69	0.10	3	84	90	0.4	0.8	7.0	
実施例 7	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(固定床)	0.75	0.23	3	86	90	0.4	0.7	7.5	
実施例 8	TiO ₂ ·WO ₃	気相法(固定床)	0.98	0.32	3	87	89	0.5	0.7	7.0	
実施例 9	TiO ₂ ·SiO ₂ ·WO ₃	気相法(固定床)	0.80	0.24	4	86	88	0.4	0.6	6.5	
比較例 1	TiO ₂	含浸法	0.29	0.29	10	78	77	1.0	2.0	3.5	

【0046】

(V₂O₅の結晶子径測定)

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 の各ハニカム触媒の担持 V₂O₅ の結晶子径を、X 線

回折法の Scherrer 式を用いて測定した。その測定結果を表 1 に併せて記す。

【0047】

(ハニカム触媒の圧壊強度測定)

実施例 1～9 及び比較例 1 の各ハニカム触媒のハニカム形状の強度を測定するため、以下の方法にて圧壊強度測定を実施した。その結果を表 1 に併せて記す。

なお、測定器は引張／圧縮試験機（東京衡機製造所製、THK-TK18 タイプ）を使用した。

(1) 図 1 に示すように、外壁 12 を含むハニカム触媒 10 を立法体（ $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ ）に切断した。

(2) ハニカム触媒 10 の触媒面より少し大きめのカウル 20（ 1 cm 厚さ）で上下をカバーし、ビニール袋に詰めた。

(3) 引張／圧縮試験機により、一次破壊値（ kg ）を測定した。

(4) 単位面積あたりの圧壊強度（ kg/cm^2 ）を計算した。

【0048】

表 1 に示すように、ハニカム触媒の表面から $200\text{ }\mu\text{m}$ 以内の表面層における V_2O_5 担持量が約 $0.6 \sim 1.0\text{ wt}\%$ と高濃度であり、 V_2O_5 の結晶子径も 4 nm 以下と微粒状化されていた実施例 1～9 のハニカム触媒は、約 $80 \sim 95\%$ と高い脱硝率を得ることができた。また、バルク内部まで含む触媒全体の V_2O_5 担持量は、約 $0.1 \sim 0.35\text{ wt}\%$ と低濃度であり、 SO_2 酸化率を約 $0.3 \sim 0.8\%$ と低く抑えることができた。一方、 V_2O_5 担持量が表面層及び触媒全体において $0.29\text{ wt}\%$ と同一で、結晶子径も 10 nm と大きかった比較例 1 は、脱硝率が 80% 未満で、 SO_2 酸化率も 1.0% 以上と所望の性能を得ることはできなかった。

【0049】

さらに、表 1 に示すように、 TiO_2 に加えて、 WO_3 及び任意に SiO_2 を混合してハニカム成型した実施例 1～4 及び 7～9 は、圧壊強度が $5.5 \sim 7.5\text{ kg}/\text{cm}^2$ と優れた圧縮強度を得ることができた。一方、 TiO_2 のみでハニカム成型した比較例 1 は、圧壊強度が $3.5\text{ kg}/\text{cm}^2$ であり所望の圧縮強度を得

ることはできなかった。

【0 0 5 0】

【発明の効果】

上記説明してきたように、本発明によれば、高い脱硝活性を有するとともに、副反応である SO_2 の酸化を抑制できる排煙脱硝触媒及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

圧壊強度の測定方法を示す模式図である。

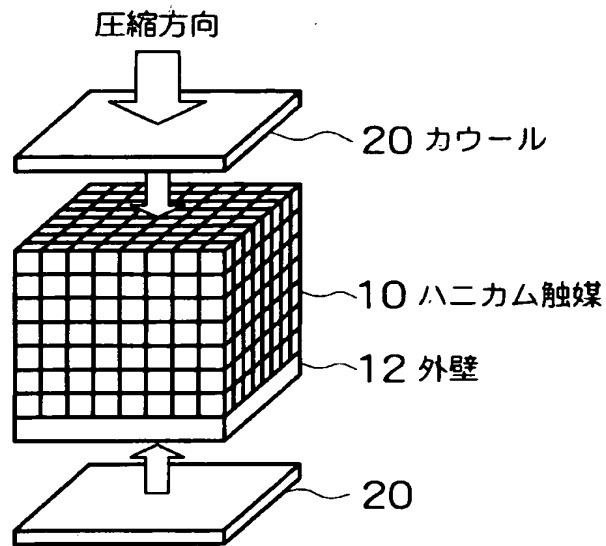
【符号の説明】

- 1 0 ハニカム触媒
- 1 2 外壁
- 2 0 カウール

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い脱硝活性を有するとともに、副反応である SO_2 の酸化を抑制できる排煙脱硝触媒及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 TiO_2 と WO_3 と V_2O_5 を含む排煙脱硝触媒であり、この触媒の表面から $200\text{ }\mu\text{m}$ 以内の表面層において TiO_2 と WO_3 とを含む担体に V_2O_5 が担持しており、 V_2O_5 の担持量が表面層において $0.4 \sim 5$ 重量%、触媒全体において $0.1 \sim 0.9$ 重量%であって、担持した V_2O_5 の結晶子径が X 線回析法にて 10 nm 未満のものである。この触媒は、 TiO_2 及び WO_3 を含む混合物を押出し成型する工程と、該成型体の表面に気相法で V_2O_5 を担持する工程とを含んでなる方法、又は TiO_2 及び WO_3 を含む混合物の粉末に気相法で V_2O_5 を担持する工程と、該粉末を成型体の表面に担持する工程とを含んでなる方法によって得られる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 6 9 1 0 5
受付番号	5 0 3 0 0 4 1 7 5 7 9
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 3 月 1 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 3月14日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-069105

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006208]

- | | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月10日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 |
| 氏 名 | 三菱重工業株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2003年 5月 6日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都港区港南二丁目16番5号 |
| 氏 名 | 三菱重工業株式会社 |